

PCT/JP03/16493

22.12.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 15 JAN 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年10月29日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-368198
[ST. 10/C]: [JP2003-368198]

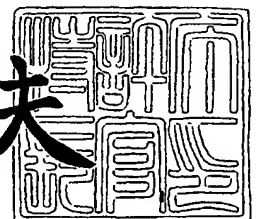
出 願 人
Applicant(s): 住友電気工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3100405

【書類名】 特許願
【整理番号】 103I0285
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C30B 29/04
C30B 31/22

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
【氏名】 難波 暁彦

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
【氏名】 角谷 均

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
【氏名】 西林 良樹

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
【氏名】 今井 貴浩

【特許出願人】
【識別番号】 000002130
【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100102691
【弁理士】
【氏名又は名称】 中野 稔

【選任した代理人】
【識別番号】 100111176
【弁理士】
【氏名又は名称】 服部 保次

【選任した代理人】
【識別番号】 100112117
【弁理士】
【氏名又は名称】 山口 幹雄

【選任した代理人】
【識別番号】 100116366
【弁理士】
【氏名又は名称】 二島 英明

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008224
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

ダイヤモンド単結晶にLiとNをイオン注入するn型半導体ダイヤモンドの製造方法であって、イオン注入後のLiとNの濃度が各々10ppm以上であるイオン注入深さが重なり合うように、且つLiとNの合計ドーズ量が $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下であるようにイオン注入することを特徴とする、n型半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 2】

電子ビームラインと2本のイオンビームラインとを有するイオン注入装置を用いて、イオン注入するダイヤモンド単結晶に電子ビームを照射しながら、LiとNを同時にイオン注入することを特徴とする、請求項1に記載のn型半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 3】

イオン注入後のダイヤモンドを、3GPa以上の高圧条件下で、800℃以上、1800℃以下の温度範囲で熱処理することを特徴とする、n型半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 4】

LiとNの濃度が各々10ppm以上であるイオン注入深さが重なり合い、且つシート抵抗値が $10^7 \Omega/\square$ 以下であることを特徴とする、n型半導体ダイヤモンド。

【書類名】明細書

【発明の名称】 n型半導体ダイヤモンドの製造方法及び n型半導体ダイヤモンド

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン注入法による n型半導体ダイヤモンドの製造方法及び低抵抗な n型半導体ダイヤモンドに関するものである。特に、ダイヤモンド単結晶に、Li と N をイオン注入する方法と、イオン注入後の照射損傷の回復を行うダイヤモンドの熱処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ダイヤモンドは、半導体材料として広く用いられているシリコン (Si) と同族の IV 族元素である炭素で構成され、また Si と同様の結晶構造を持っているので、半導体材料として見るができる。半導体材料としてのダイヤモンドは、バンドギャップが 5.5 eV と非常に大きく、キャリアの移動度は電子・正孔ともに室温で $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高い。また、誘電率が 5.7 と小さく、破壊電界が $5 \times 10^6 \text{ V/cm}$ と大きい。さらに、真空準位が伝導帯下端以下に存在する負性電子親和力というまれな特性を有する。

【0003】

このようにダイヤモンドは、優れた半導体特性を有するので、高温環境下や宇宙環境下でも動作する耐環境デバイス、高周波及び高出力の動作が可能なパワーデバイスや、紫外線発光が可能な発光デバイス、あるいは低電圧駆動が可能な電子放出デバイスなどの半導体デバイス用材料としての応用が期待される。

【0004】

半導体材料を半導体デバイスとして利用するためには、p 型と n 型の電気伝導型制御が必要である。このような制御は、半導体材料に不純物をドーピングすることによって行う。例えば、Si の場合には、シリコン単結晶中に、リンをドーピングすれば n 型、ホウ素をドーピングすれば p 型となる。

【0005】

このような不純物を添加するドーピング手法として、代表的なものに、(イ) 結晶成長時に不純物元素を添加してドーピングする方法、(ロ) 結晶表面から拡散により不純物をドーピングする熱拡散法、(ハ) 加速した不純物イオンを結晶表面から注入するイオン注入法、などがある。この中でも、イオン注入法は、(1) 添加する不純物の量と添加深さを正確に制御できる、(2) フォトリソを併用すれば、ドーピング領域を制御することができる、(3) 熱拡散法と比較して、不純物の横方向への拡がりが少ない、などの優れた特徴を持つことから、現在の半導体ドーピングプロセスの主流になっている。ただし、結晶中に不純物イオンが注入されると、結晶構造の破壊も進むので、注入後に結晶構造を回復させる熱処理などの工程を入れる必要がある。

【0006】

非常に優れた半導体物性を持つダイヤモンドにおいても、イオン注入による半導体ダイヤモンドの作成が期待される。しかし、ダイヤモンドの構成原子である炭素の安定構造は黒鉛構造であるので、イオン注入により発生したダイヤモンド構造の照射損傷を回復するための熱処理には、特別な工夫が必要である。

【0007】

非特許文献 1 には、イオン注入によって発生したダイヤモンド結晶中の空孔と格子間原子の挙動の温度依存性から、液体窒素温度に冷却したダイヤモンドにイオン注入を行った後、急速に昇温する手法で、ダイヤモンド構造を保ったまま、照射損傷を回復させることが開示されている。その結果、ホウ素イオンを注入したダイヤモンドでは初めて、天然にも産出するホウ素ドーピング半導体ダイヤモンドの活性化エネルギーと同じ活性化エネルギーである 0.37 eV を得ている。この手法は、CIRA (Cold Implantation and Rapid Annealing) と呼ばれており、特許文献 1 にも開示されている。

【0008】

その後、CIRAはいくつかの改良が加えられ、例えば、非特許文献2では、300 Kにおけるホール測定で、キャリア濃度 $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $385 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のイオン注入Bドープのp型半導体ダイヤモンドの作成が報告されている。このように、CIRAによって、イオン注入プロセスを用いたp型半導体ダイヤモンドの作成は可能となってきた。

【0009】

しかし、n型半導体ダイヤモンドに関しては、リン(P)や硫黄(S)やリチウム(Li)などのイオンをダイヤモンドに照射して、CIRAなどの熱処理を施す実験が数多く行われているが、際だった成功例は報告されていない。例えば、非特許文献3では、Pイオン注入とCIRAによって、Pドープn型ホモエピタキシャル半導体ダイヤモンドと同じ活性化エネルギー0.6 eVが得られたと報告されているが、350℃でのシート抵抗が、 $10^{12} \Omega/\square$ と非常に高抵抗になっている。

【0010】

特許文献2には、レーザー光を用いて熱処理する方法が、特許文献3には、照射損傷の回復及びドーパントの活性化に紫外線を照射する方法が提案されている。しかし、いずれも欠陥回復に必要な熱エネルギーを与える方法が異なるというだけで、通常の熱処理と同じであり、有効な手段とはいえない。更に、特許文献4乃至7に開示されている方法は、いずれも30年以上にわたるイオン注入による半導体ダイヤモンド作成の試みの中で幾度となく提案され、成功していない手法であって、有効な手段であると言い難い。

【特許文献1】特開平06-166594号公報

【特許文献2】特開平05-024991号公報

【特許文献3】特開平06-048715号公報

【特許文献4】特開平11-100296号公報

【特許文献5】特開2000-143399号公報

【特許文献6】特開2000-272994号公報

【特許文献7】特開2000-313694号公報

【非特許文献1】Physical Review B, 38, P5576 (1988)

【非特許文献2】Appl. Phys. Lett. 68, P2264 (1996)

【非特許文献3】Diamond and Related Materials 8, P1635 (1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

このように、イオン注入法は、非常に優れた不純物ドーピングプロセスであるが、半導体ダイヤモンドの作成に関しては、CIRAによるp型半導体ダイヤモンドの作成には成功しているが、n型半導体ダイヤモンドで低抵抗なものの作成には成功していない。このことが、優れた半導体物性を有するダイヤモンドを広く電子デバイスに応用することを妨げている。

【0012】

本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、イオン注入法により、低抵抗なn型半導体ダイヤモンドとその製造方法を提供することを目的とする。より具体的には、LiとNをそれぞれ所定のエネルギー、ドーズ量でイオン注入してn型半導体ダイヤモンドを得る手法、ならびにイオン注入による照射損傷の回復において、ダイヤモンドが安定に存在する圧力温度条件を用いる方法、および低抵抗なn型半導体ダイヤモンドを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造方法は、n型ドーパントとしてLiとNをダイヤモンド単結晶にイオン注入する際、イオン注入後のLiとNの濃度が各々 10 ppm 以上であるイオン注入深さが重なり合うように、且つLiとNの合計ドーズ量が $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下であるようにイオン注入することを特徴とする。

【0014】

更に、LiとNをイオン注入する際に、電子ビームラインと2本のイオンビームラインとを有するイオン注入装置を用いて、イオン注入するダイヤモンド単結晶に電子ビームを照射しながら、LiとNを同時にイオン注入することが好ましい。

【0015】

また、本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造方法は、イオン注入後の照射損傷が残るダイヤモンドの結晶構造の回復及びドーパントの活性化を行う工程において、3 GPa以上の高圧条件下で、800℃以上、1800℃以下の温度範囲で熱処理することを特徴とする。

【0016】

また本発明のn型半導体ダイヤモンドは、LiとNの濃度が各々10 ppm以上であるイオン注入深さが重なりあい、シート抵抗値が $10^7 \Omega/\square$ 以下である。LiとNの濃度が各々10 ppm以上であるイオン注入深さが重なりあうとは、例えば、図1を参照して、Li濃度1が10 ppm以上であるイオン注入深さは、 $0.018 \sim 0.075 \mu\text{m}$ であり、N濃度2が10 ppm以上であるイオン注入深さは、 $0.015 \sim 0.065 \mu\text{m}$ である。従って、イオン注入深さ $0.018 \sim 0.065 \mu\text{m}$ の範囲で、LiとNの濃度がそれぞれ10 ppm以上である。重なり の最大値10は、イオン注入深さが $0.05 \mu\text{m}$ で、濃度は80 ppmである。このようなn型半導体ダイヤモンドのシート抵抗は、 $10^7 \Omega/\square$ 以下であり、実用的な抵抗値である。

【発明の効果】

【0017】

本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造方法によれば、ダイヤモンド単結晶にLiとNをそれぞれ所定のエネルギーとドーズ量でイオン注入することにより、低抵抗なn型半導体ダイヤモンドを作成することができる。また、イオン注入後には照射損傷の回復および注入した不純物の電気的活性化を行うために適当な熱処理が必要であるが、従来の熱処理方法では照射損傷の回復が不可能であるドーズ領域でも、本発明の熱処理方法によれば、照射損傷の回復と注入した不純物の電気的活性化を行うことができるので、より低抵抗なn型半導体ダイヤモンドをイオン注入法によって作成することができる。

【0018】

このようなn型半導体ダイヤモンドは、優れた半導体特性を有するので、高温環境下や宇宙環境下でも動作する耐環境デバイス、高周波及び高出力の動作が可能なパワーデバイスや、紫外線発光が可能な発光デバイス、あるいは低電圧駆動が可能な電子放出デバイスなどの半導体デバイス用材料としての応用が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

従来のPやSをイオン注入したn型半導体ダイヤモンドが、CIRAを行っても高抵抗となるのは、熱処理によってダイヤモンドの結晶性の回復と共にn型ドーパントと空孔が結びついて、n型ドーパントが電気的に不活性化してしまうためであると考えられる。

【0020】

発明者は、熱処理を行ってもn型ドーパントが空孔と結びつかず、電気的に活性化するようなイオン注入法を考案すべく鋭意研究を行った。その結果、ダイヤモンド単結晶にLiとNをイオン注入して、イオン注入後のLiとNの濃度が各々10 ppm以上であるイオン注入深さが重なり合うように、且つLiとNの合計ドーズ量が $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下であるようにイオン注入すればよいことを見出した。

【0021】

Li（リチウム）は、ダイヤモンド結晶中の格子間に存在してドナーとなるn型ドーパントである。Liイオン注入による低抵抗なn型半導体ダイヤモンド形成の報告がないのは、ダイヤモンドの結晶性が回復可能な熱処理を行うと、結晶性の回復と同時にLiと空孔が結びつき、Liが電気的に不活性となるためである。そのため、Liをイオン注入したn型半導体ダイヤモンドは高抵抗となる。

【0022】

N（窒素）は、ダイヤモンド結晶中の炭素原子と置換してドナーとなるn型ドーパントである。Nを含むダイヤモンドは天然にも存在し、また高温高压合成によるダイヤモンドの人工合成でも作成可能である。しかし、Nのドナー準位は、ダイヤモンドのバンドギャップ（5.5 eV）に対して、約1.7 eVと非常に深い位置にあり、室温ではほとんど活性化せず高抵抗である。

【0023】

LiとNは、安定なLiの窒素化合物としてLi₃N（窒化リチウム）が存在するように、お互いに結合しやすい。発明者は、このようなLiとNの性質を、イオン注入法によるダイヤモンドのn型ドーピングに応用することを検討した。

【0024】

その結果、イオン注入後のLiとNの濃度が各々10 ppm以上であるイオン注入深さが重なり合うように、且つLiとNの合計ドーズ量が $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下であるようにLiとNをイオン注入すれば、熱処理を行ったときに、Liが空孔と結びつくよりも先に、LiとNがペアリングを起こし、Li-Nペアは空孔と結びつかず、電氣的に活性な浅いドナーとなることを見出した。

【0025】

イオン注入後のLiとNの濃度が各々10 ppm以上であるイオン注入深さが、重ならないようなエネルギーとドーズ量でイオン注入を行えば、熱処理の際に、LiとNがペアリングを起こす確率が極端に低くなるので、LiとNは電氣的に活性化せず高抵抗となる。また、LiとNの合計ドーズ量が、 $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ を超えると、従来から知られている熱処理では、ダイヤモンドの照射損傷を回復させることが困難となる。

【0026】

更に、LiとNを効率的にペアリングさせるためには、2本のイオンビームラインと電子ビームラインを有するイオン注入装置を用いて、イオン注入を行うダイヤモンド単結晶に電子ビームを照射しながら、LiとNを同時にイオン注入することが好ましい。イオン注入によって、注入されたイオンが、ダイヤモンド結晶中の炭素原子と衝突しながら自身のエネルギーを失っていくという原子レベルの現象を、LiとNとで同時刻に起こしてやり、さらに電子ビームによってイオン注入を行うダイヤモンド単結晶の結晶表面に電子を供給することによって、LiとNがペアリングを起こしやすいダイヤモンド単結晶内の位置に分布するようになることを見出した。

【0027】

また、従来から知られている熱処理では照射損傷を回復させることが困難なドーズ量をイオン注入した場合でも、ダイヤモンドが安定である3 GPa以上の圧力で、800℃以上、1800℃以下の温度範囲で熱処理すれば、ダイヤモンドの結晶性を回復させると共に、ドーパントを電氣的に活性化させることができることを見出した。

【0028】

熱処理条件が、3 GPa以上で800℃以上1800℃以下の条件を外れると、ダイヤモンドの結晶性の回復が完全には行われないうか、結晶性の回復は行えるがLiとNが複数凝集して、電氣的に不活性となる。また、8 GPaを超える圧力で熱処理を行う場合は、特殊な超高压高温発生装置が必要となるので、コストや生産性の観点から好ましくない。また、この熱処理は、N単独や、P、S、As、Cl、Se、Na、K、Brなどのイオンを注入した場合の照射損傷の回復、電氣的活性化にも使用可能である。

【0029】

以上のように、本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造方法によれば、イオン注入後のLiとNの濃度が各々10 ppm以上であるイオン注入深さが重なり合い、シート抵抗値が $10^7 \Omega/\square$ 以下の低抵抗なn型半導体ダイヤモンドを得ることができる。

【実施例1】

【0030】

LiとNのイオン注入には、液体窒素温度（-196℃）に冷却可能で、且つ室温から

1400℃まで約10秒で昇温可能な冷却加熱注入ステージを有する、最大加速電圧が400kVのイオン注入装置を用いた。

【0031】

イオン注入するダイヤモンド単結晶は、2mm x 2mmの大きさの(100)面で、厚さ0.3mmの高温高压合成したIb型単結晶ダイヤモンドの(100)面上に、高品質なノンドーパダイヤモンドを膜厚3μmにエピタキシャル成長させたものを用いた。注入イオンのチャネリングを防ぐために、注入角度は7°とした。イオン注入条件を表1に示す。表1において、keVの欄はイオン注入エネルギーを、cm⁻²の欄はドーズ量を示す。熱処理は、CIRAを行った。

【0032】

イオン注入時の温度は、-97℃で、LiとNの注入の順序は任意とした。LiとNの注入後は、20秒で1050℃まで昇温し、10分間その場アニールを行った。その後、ステージより試料を取り出し、1.3 x 10⁻⁴ Pa (10⁻⁶ torr) の真空下で、1450℃、10分間の赤外線ランプアニールを行った。

【0033】

このようにして作成したイオン注入ダイヤモンドの評価は次のように行った。結晶性の評価はラマン分光分析、電気特性評価はvan der Pauw法によるホール効果測定、ダイヤモンド結晶中のLiとNの濃度分布は二次イオン質量分析(SIMS)で行った。

【0034】

ラマン分光分析では、1333cm⁻¹のダイヤモンドに起因するピークと1500cm⁻¹ ~ 1600cm⁻¹に現れるグラファイトに起因するピーク有無によって、結晶性を評価した。表1に1333cm⁻¹のピークの有無をDの欄に、1500 ~ 1600cm⁻¹のピークの有無をGの欄に示す。グラファイトに起因するピークがなく、ダイヤモンドに起因するピークのみがある結晶が、その結晶性が良い。

【0035】

ホール効果測定では、室温(27℃)におけるキャリアタイプとシート抵抗を評価した。この場合、電極は、まず、Arイオン注入によってLiとNの注入層の最深部から最表面に至るまで深さ方向にグラファイト化して、最表面からLiとN注入層に電氣的コンタクトが取れるような直径200μmの領域を試料の4隅に形成し、そのグラファイト化した領域にTi、Pt、Auを順に各々100nmづつ電子ビームにより蒸着し、400℃、20分間アニールすることによりオーミックコンタクトを形成した。

【0036】

SIMSでは、LiとNの深さ方向の濃度分布を測定した。表1の試料No. 1と2と9の深さ方向の濃度分布を図1、2、3に示す。また、LiとNの深さ方向の濃度分布で、重なった部分でのいずれか少ない方の濃度の最大値(ppm)と深さ(μm)を表1に示す。

【0037】

【表1】

No	イオン注入条件				評価結果					
	Li		N		LiとNの重なり		ラマン		ホール測定	
	KeV	cm ⁻²	KeV	cm ⁻²	深さ	濃度	D	G	タイプ	Ω/□
1	10	5.0x10 ¹³	30	7.0x10 ¹³	0.05	80	有	無	n	1.3x10 ⁶
2	60	3.0x10 ¹⁴	250	2.0x10 ¹⁴	0.25	170	有	無	n	1.5x10 ⁵
3	40	2.0x10 ¹⁵	150	1.0x10 ¹⁵	0.18	1180	有	無	n	2.8x10 ⁴
4	150	5.0x10 ¹⁴	250	1.0x10 ¹⁵	0.30	20	有	無	n	1.2x10 ⁶
5	20	4.0x10 ¹³	20	2.0x10 ¹⁵	0.06	15	有	無	n	8.6x10 ⁶
6	50	3.0x10 ¹⁵	200	1.0x10 ¹⁴	0.22	110	有	無	n	2.4x10 ⁵
7	40	2.0x10 ¹⁵	—	—	—	—	有	無	n	9.1x10 ¹⁰
8	—	—	100	3.0x10 ¹⁵	—	—	有	無	n	1.0x10 ¹³
9	150	5.0x10 ¹³	250	1.0x10 ¹⁴	0.30	2	有	無	n	8.6x10 ⁹
10	10	5.0x10 ¹²	30	7.0x10 ¹²	0.05	8	有	無	n	2.8x10 ⁹
11	40	2.0x10 ¹²	150	1.0x10 ¹²	0.16	1	有	無	n	1.6x10 ¹⁰
12	40	4.0x10 ¹⁵	100	2.0x10 ¹⁵	0.14	2000	有	有	—	—
13	80	1.0x10 ¹⁸	350	2.0x10 ¹⁸	0.27	7050	有	有	—	—

【0038】

表1より、LiとNの濃度が各々10ppm以上であるイオン注入深さが重なり合うようなエネルギー及びドーズ量でイオン注入を行い、且つLiとNの合計ドーズ量が $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下である場合、熱処理によって、照射損傷が回復すると共に、LiとNが電氣的に活性化し、低抵抗なn型半導体ダイヤモンドが形成されることが確認できた。

【0039】

これに対して、LiあるいはN単独注入や、LiとNの濃度が各々10ppm以上である領域が重ならない場合は、n型のキャリアタイプは確認できたが、シート抵抗は、 $1.0 \times 10^7 \Omega/\square$ より大きく、実用的な抵抗値は得られなかった。また、LiとNの合計ドーズ量が、 $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ を超える場合、従来から行われている熱処理では、ダイヤモンドの結晶性は、完全には回復せず、グラファイト成分が残っており、ホール測定はできなかった。

(比較例1)

【0040】

Liをイオン注入エネルギー40keV、ドーズ量 $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とし、Arをイオン注入エネルギー300keV、ドーズ量 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ として、イオン注入するとした以外は、実施例1と同様にして、LiとArをイオン注入した。その結果、LiとArの濃度分布の重なり深さは $0.17 \mu\text{m}$ で、濃度は870ppmであった。ラマン分光分析では、 1333 cm^{-1} のピークのみであり、ダイヤモンドの結晶性は回復していることを確認した。しかし、ホール効果測定では、n型であると判定されたが、シート抵抗は $9.3 \times 10^{10} \Omega/\square$ と非常に高抵抗であり、実用的なn型半導体ダイヤモンドではなかった。

【実施例2】

【0041】

LiとNのイオン注入には、液体窒素温度(-196°C)に冷却可能で、且つ室温から 1400°C まで約10秒で昇温可能な冷却加熱注入ステージを有する、最大加速電圧が400kVのイオンビームライン2本と最大加速電圧100kVの電子ビームラインを持つイオン注入装置を用いた。

【0042】

イオン注入するダイヤモンド単結晶は、実施例1と同じ、 $3 \mu\text{m}$ の高品質なノンドープダイヤモンドをエピタキシャル成長させた $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ の高温高压合成し

たI b型単結晶ダイヤモンド(100)を用いた。注入イオンのチャネリングを防ぐために、Li、Nともに注入角度は7°とした。エネルギーが50keVの電子ビームをLiとNのドーズ量と等しくなるようにビーム電流を設定し、LiとNのイオン注入と同時に電子ビームを照射した。イオン注入時の温度は、-97℃とした。熱処理並びにイオン注入後のダイヤモンドの評価は、実施例1と同様に行った。LiとNのイオン注入条件と評価結果を表2に示す。

【0043】

【表2】

No	イオン注入条件				評価結果					
	Li		N		LiとNの重なり		ラマン		ホール測定	
	KeV	cm ⁻²	KeV	cm ⁻²	深さ	濃度	D	G	タイプ	Ω/□
14	10	5.0x10 ¹³	30	7.0x10 ¹³	0.05	80	有	無	n	1.1x10 ⁸
15	60	3.0x10 ¹⁴	250	2.0x10 ¹⁴	0.25	170	有	無	n	1.3x10 ⁸
16	40	2.0x10 ¹⁵	150	1.0x10 ¹⁵	0.18	1180	有	無	n	2.4x10 ⁴
17	150	5.0x10 ¹⁴	250	1.0x10 ¹⁵	0.30	20	有	無	n	1.0x10 ⁶
18	20	4.0x10 ¹³	20	2.0x10 ¹⁵	0.06	15	有	無	n	7.3x10 ⁸
19	50	3.0x10 ¹⁵	200	1.0x10 ¹⁴	0.22	110	有	無	n	2.0x10 ⁵
20	150	5.0x10 ¹³	250	1.0x10 ¹⁴	0.29	2	有	無	n	8.7x10 ⁹
21	10	5.0x10 ¹²	30	7.0x10 ¹²	0.05	8	有	無	n	2.6x10 ⁸
22	40	2.0x10 ¹²	150	1.0x10 ¹²	0.16	1	有	無	n	1.7x10 ¹⁰
23	40	4.0x10 ¹⁵	100	2.0x10 ¹⁵	0.14	2000	有	有	—	—
24	80	1.0x10 ¹⁶	350	2.0x10 ¹⁶	0.27	7050	有	有	—	—

【0044】

表2より、イオン注入を行うダイヤモンド単結晶に電子ビームを照射しながら、LiとNを同時にイオン注入するようにして、LiとNの濃度が各々10ppm以上であるイオン注入深さが重なり合うようにイオン注入を行い、且つLiとNの合計ドーズ量が $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下でイオン注入した場合、従来からの熱処理によって、照射損傷が回復すると共に、LiとNが電氣的に活性化し、LiとNを同時にイオン注入し、さらに電子ビーム照射をしない場合に比べて、より低抵抗なn型半導体ダイヤモンドが形成されることが確認できた。

【0045】

これに対して、LiとNの濃度が各々10ppm以上である領域が重ならない場合は、n型のキャリアタイプは確認できたが、シート抵抗は、 $1.0 \times 10^7 \Omega/\square$ より大きく、実用的な抵抗値は得られなかった。また、LiとNの合計ドーズ量が、 $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ を超える場合、ダイヤモンドの結晶性は、完全には回復せず、グラファイト成分が残っており、ホール測定はできなかった。

(比較例2)

【0046】

Liをイオン注入エネルギー40keV、ドーズ量 $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とし、Arをイオン注入エネルギー300keV、ドーズ量 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ として、イオン注入するとした以外は、実施例2と同様にして、LiとArをイオン注入した。その結果、LiとArの濃度分布の重なり深さは $0.18 \mu\text{m}$ で、濃度は850ppmであった。ラマン分光分析では、 1333 cm^{-1} のピークのみであり、ダイヤモンドの結晶性は回復していることを確認した。しかし、ホール効果測定では、n型であると判定されたが、シート抵抗は $9.5 \times 10^{10} \Omega/\square$ と非常に高抵抗であり、実用的なn型半導体ダイヤモンドではなかった。

【実施例3】

【0047】

イオン注入するダイヤモンド単結晶を、高温高压合成したIIa型ダイヤモンドとした

。大きさは、2 mm x 2 mmで厚みは0.3 mmである。2 x 2 mmの面は(100)とした。イオン注入の温度条件は、室温(27℃)とし、熱処理条件は3 GPa以上の圧力下で、800℃以上1800℃以下とした以外は、実施例1と同様にイオン注入とダイヤモンドの評価を行った。イオン注入条件と評価結果を表3に、熱処理条件を表4に示す。なお、熱処理は、超高圧発生装置を用いて、試料を所定の圧力に加圧し、次いで所定の温度に昇温した。熱処理時間は1.0時間である。

【0048】

【表3】

No	イオン注入条件				評価結果					
	Li		N		LiとNの重なり		ラマン		ホール測定	
	KeV	cm ⁻²	KeV	cm ⁻²	深さ	濃度	D	G	タイプ	Ω/□
25	30	4.0x10 ¹⁴	90	2.0x10 ¹⁴	0.12	300	有	無	n	1.6x10 ⁵
26	40	2.0x10 ¹⁵	100	2.0x10 ¹⁵	0.15	1200	有	無	n	3.8x10 ⁴
27	70	3.0x10 ¹⁵	300	4.0x10 ¹⁵	0.27	1600	有	無	n	1.4x10 ⁴
28	80	2.0x10 ¹⁸	350	3.0x10 ¹⁶	0.28	13900	有	無	n	1.5x10 ³
29	40	2.0x10 ¹⁵	—	—	—	—	有	無	n	8.9x10 ¹⁰
30	—	—	100	3.0x10 ¹⁵	—	—	有	無	n	1.0x10 ¹³
31	150	5.0x10 ¹³	250	1.0x10 ¹⁴	0.29	2	有	無	n	8.4x10 ⁹
32	10	5.0x10 ¹²	30	7.0x10 ¹²	0.05	8	有	無	n	2.7x10 ⁹
33	40	2.0x10 ¹²	150	1.0x10 ¹²	0.16	1	有	無	n	1.6x10 ¹⁰

【0049】

【表4】

No	温度(℃)	圧力(GPa)
25	820	3.5
26	1750	6.5
27	1100	6.0
28	1450	7.9
29	1300	5.5
30	1000	6.7
31	850	4.0
32	1650	5.8
33	1200	7.3

【0050】

表3、4から判るように、イオン注入後のダイヤモンドを3 GPa以上の圧力下で、800℃以上1800℃以下の温度条件で熱処理することにより、従来の熱処理手法では照射損傷が回復しないようなドーズで注入した試料も、照射損傷が回復すると共に、LiとNが電気的に活性化して、低抵抗なn型半導体ダイヤモンドが形成されることが確認された。

【0051】

これに対して、LiあるいはN単独注入や、LiとNの濃度が各々10 ppm以上である領域が重ならない場合は、n型のキャリアタイプは確認できたが、シート抵抗は、1.0x10⁷ Ω/□以上であり、実用的な抵抗値は得られなかった。

(比較例3)

【0052】

Liをイオン注入エネルギー40 keV、ドーズ量2.0x10¹⁵ cm⁻²とし、Arをイオン注入エネルギー300 keV、ドーズ量1.0x10¹⁵ cm⁻²として、イオン注入するとし、熱処理条件を温度1000℃、圧力6.7 GPaとした以外は、実施例3と同様にして、LiとArをイオン注入した。その結果、LiとArの濃度分布の重

なり深さは $0.17\mu\text{m}$ で、濃度は 880ppm であった。ラマン分光分析では、 1333cm^{-1} のピークのみであり、ダイヤモンドの結晶性は回復していることを確認した。しかし、ホール効果の測定では、 n 型であると判定されたが、シート抵抗は $9.2 \times 10^{10}\Omega/\square$ と非常に高抵抗であり、実用的な n 型半導体ダイヤモンドではなかった。

【実施例 4】

【0053】

Li と N のイオン注入条件を表 3 の No. 28 と同様にし、熱処理条件を表 5 に示す条件とした以外は、実施例 3 と同様にイオン注入ダイヤモンドを作成し、評価した。その結果を表 5 に示す。

【0054】

【表 5】

No	熱処理条件		評価結果					
	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	圧力 (GPa)	Li と N の重なり		ラマン		ホール測定	
			深さ	濃度	D	G	タイプ	Ω/\square
28	1450	7.9	0.28	13900	有	無	n	1.5×10^3
34	780	2.5	0.28	13900	有	有	—	—
35	780	4.8	0.28	13900	有	有	—	—
36	1000	2.5	0.28	13900	有	有	—	—
37	1900	2.5	0.28	13900	有	有	—	—
38	1900	4.8	0.28	13900	有	有	—	—

【0055】

表 5 から判るように、 800°C 未満や 1800°C を超える温度範囲では、ラマン分光分析で、 $1500\text{cm}^{-1} \sim 1600\text{cm}^{-1}$ にピークがみられ結晶性が回復しなかった。また、 $800 \sim 1800^{\circ}\text{C}$ の温度範囲でも、 3GPa 未満の圧力では、結晶性が回復しなかった。

【実施例 5】

【0056】

Li と N のイオン注入には、液体窒素温度 (-196°C) に冷却可能で、且つ室温から 1400°C まで約 10 秒で昇温可能な冷却加熱注入ステージを有する、最大加速電圧が 400kV のイオンビームライン 2 本と最大加速電圧 100kV の電子ビームラインを持つイオン注入装置を用いた。

【0057】

イオン注入するダイヤモンド単結晶を、高温高压合成した I Ia 型ダイヤモンドとした。大きさは、 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ で厚は 0.3mm である。 $2 \times 2\text{mm}$ の面は (100) とした。イオン注入の温度条件は、 -97°C とし、2 本のイオンビームラインを用いて、Li と N を同時にイオン注入した。注入角度は、チャネリングを防ぐために、Li、N とともに 7° とし、エネルギー 50keV の電子ビームを Li と N の合計のドーズ量と等しくなるようにビームの電流値を設定し、Li と N のイオン注入と同時に照射した。

【0058】

熱処理条件は 3GPa 以上の圧力下で、 800°C 以上 1800°C 以下とした以外は、実施例 2 と同様にイオン注入とダイヤモンドの評価を行った。イオン注入条件と評価結果を表 6 に、熱処理条件を表 7 に示す。なお、熱処理は、超高压発生装置を用いて、試料を所定の圧力に加圧し、次いで所定の温度に昇温した。熱処理時間は 10 時間である。

【0059】

【表 6】

No	イオン注入条件				評価結果					
	Li		N		LiとNの重なり		ラマン		ホール測定	
	KeV	cm ⁻²	KeV	cm ⁻²	深さ	濃度	D	G	タイプ	Ω/□
39	30	4.0x10 ¹⁴	90	2.0x10 ¹⁴	0.12	300	有	無	n	1.3x10 ⁵
40	40	2.0x10 ¹⁵	100	2.0x10 ¹⁵	0.15	1200	有	無	n	3.2x10 ⁴
41	70	3.0x10 ¹⁵	300	4.0x10 ¹⁵	0.27	1600	有	無	n	1.1x10 ⁴
42	80	2.0x10 ¹⁶	350	3.0x10 ¹⁶	0.28	13900	有	無	n	1.2x10 ³
43	150	5.0x10 ¹³	250	1.0x10 ¹⁴	0.29	2	有	無	n	8.5x10 ⁹
44	10	5.0x10 ¹²	30	7.0x10 ¹²	0.05	8	有	無	n	2.6x10 ⁹
45	40	2.0x10 ¹²	150	1.0x10 ¹²	0.16	1	有	無	n	1.5x10 ¹⁰

【0060】

【表 7】

No	温度 (°C)	圧力 (GPa)
39	820	3.5
40	1750	6.5
41	1100	6.0
42	1450	7.9
43	850	4.0
44	1650	5.8
45	1200	7.3

【0061】

表 6、7 から判るように、イオン注入を行うダイヤモンドに電子ビームを照射しながら Li と N を同時に、Li と N の濃度が各々 10 ppm 以上であるイオン注入深さが重なり合うようにイオン注入し、イオン注入後のダイヤモンドを 3 GPa 以上の圧力下で、800℃以上 1800℃以下の温度条件で熱処理することにより、従来の熱処理手法では照射損傷が回復しないようなドーズで注入した試料も、照射損傷が回復すると共に、Li と N が電気的に活性化して、Li と N を同時にイオン注入し、さらに電子ビーム照射をしない場合と比べて、より低抵抗な n 型半導体ダイヤモンドが形成されることが確認された。

【0062】

これに対して、Li と N の濃度が各々 10 ppm 以上である領域が重ならない場合は、n 型のキャリアタイプは確認できたが、シート抵抗は、 $1.0 \times 10^7 \Omega/\square$ より大きく、実用的な抵抗値は得られなかった。

(比較例 4)

【0063】

Li をイオン注入エネルギー 40 keV、ドーズ量 $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とし、Ar をイオン注入エネルギー 300 keV、ドーズ量 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とし、イオン注入するとし、熱処理条件を温度 1200℃、圧力 6.0 GPa とした以外は、実施例 5 と同様にして、Li と Ar をイオン注入した。その結果、Li と Ar の濃度分布の重なり深さは 0.16 μm で、濃度は 890 ppm であった。ラマン分光分析では、 1333 cm^{-1} のピークのみであり、ダイヤモンドの結晶性は回復していることを確認した。しかし、ホール効果測定では、n 型であると判定されたが、シート抵抗は $9.0 \times 10^{10} \Omega/\square$ と非常に高抵抗であり、実用的な n 型半導体ダイヤモンドではなかった。

【実施例 6】

【0064】

Li と N のイオン注入条件を表 6 の No. 42 と同様にし、熱処理条件を表 8 に示す条件とした以外は、実施例 3 と同様にイオン注入ダイヤモンドを作成し、評価した。その結果を表 5 に示す。

【0065】

【表8】

No	熱処理条件		評価結果					
	温度 (°C)	圧力 (GPa)	LiとNの重なり		ラマン		ホール測定	
			深さ	濃度	D	G	タイプ	Ω/\square
42	1450	7.9	0.28	13900	有	無	n	1.2×10^3
46	780	2.5	0.28	13900	有	有	—	—
47	780	4.8	0.28	13900	有	有	—	—
48	1000	2.5	0.28	13900	有	有	—	—
49	1900	2.5	0.28	13900	有	有	—	—
50	1900	4.8	0.28	13900	有	有	—	—

【0066】

表8から判るように、800℃未満や1800℃を超える温度範囲では、ラマン分光分析で、 $1500\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ にピークがみられ結晶性が回復しなかった。また、800～1800℃の温度範囲でも、3GPa未満の圧力では、結晶性が回復しなかった。

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明のn型半導体ダイヤモンドは、優れた半導体特性を有するので、高温環境下や宇宙環境下でも動作する耐環境デバイス、高周波及び高出力の動作が可能なパワーデバイスや、紫外線発光が可能な発光デバイス、あるいは低電圧駆動が可能な電子放出デバイスなどの半導体デバイス用材料としての応用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0068】

【図1】 実施例1のNo. 1の試料のLiとNの深さ方向の濃度分布である。

【図2】 実施例1のNo. 2の試料のLiとNの深さ方向の濃度分布である。

【図3】 実施例1のNo. 9の試料のLiとNの深さ方向の濃度分布である。

【符号の説明】

【0069】

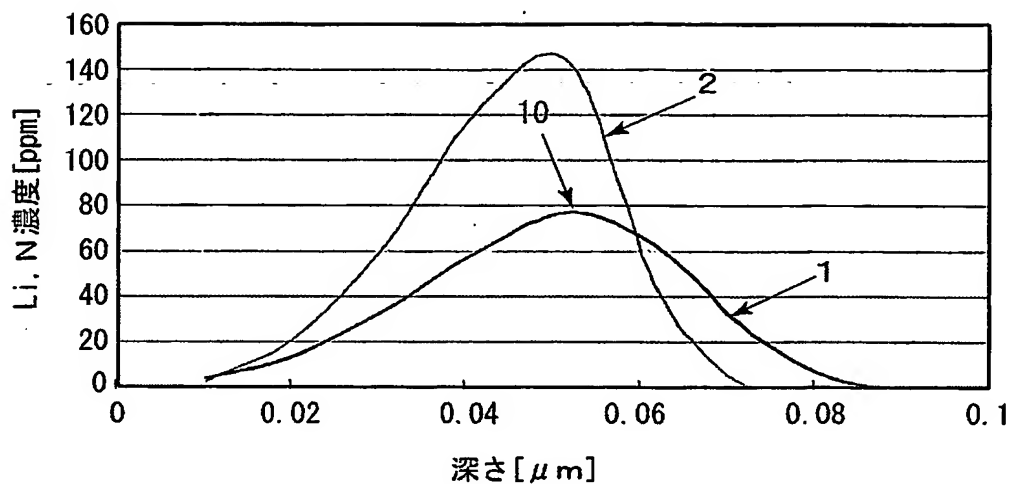
1 Li

2 N

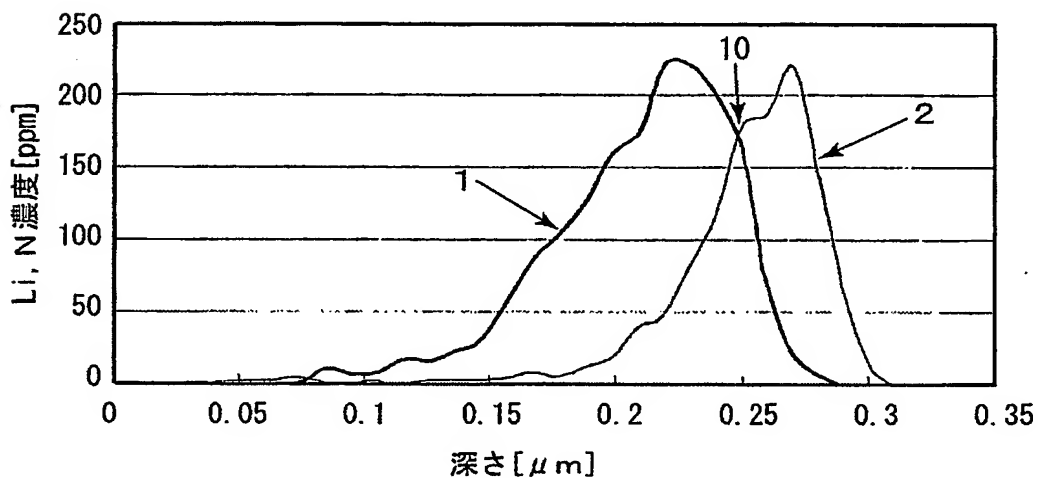
10 LiとNが重なった部分の最大値

【書類名】図面

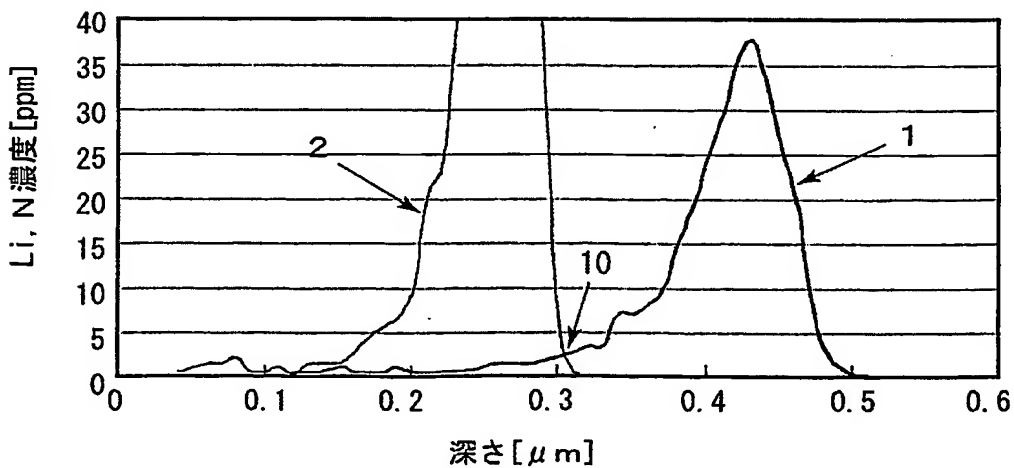
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウムと窒素をイオン注入した低抵抗 n 型半導体ダイヤモンドの製造方法及び n 型半導体ダイヤモンドを提供する。

【解決手段】 本発明の n 型半導体ダイヤモンドの製造方法は、n 型ドーパントとして Li と N をダイヤモンド単結晶にイオン注入する際、イオン注入後の Li と N の濃度が各々 10 ppm 以上であるイオン注入深さが重なり合うに、且つ Li と N の合計ドーズ量が $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下であるようにイオン注入する。また、イオン注入後の照射損傷が残るダイヤモンドの結晶構造の回復及びドーパントの活性化を行う工程において、ダイヤモンドが熱力学的に安定である 3 GPa 以上の高圧条件下で、800℃以上、1800℃以下の温度範囲で熱処理することを特徴とする。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-368198
受付番号	50301789340
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年10月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年10月29日

特願2003-368198

出願人履歴情報

識別番号

[000002130]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

氏 名

住友電気工業株式会社